

SIMULACION DE LA ALTERACION DE MICROCLINA. I. COMPARACION DE CODIGOS DE MODELIZACION GEOQUIMICA E INCIDENCIA DE LOS DATOS TERMODINAMICOS

L. F. Auqué *, J. Mandado *, M. J. Gimeno **, P. L. López * y V. Vallès ***

RESUMEN

En este trabajo se comparan los resultados de las versiones más recientes de los códigos de modelización termodinámica EQ3/6, CHILLER, PHREEQE y HARPHRQ en la simulación de un proceso de alteración de microclina (con HCl diluido en agua pura a pH = 4, en condiciones de sistema cerrado y a temperaturas de 25 y 50° C). Los resultados de la simulación presentan una marcada dependencia de las constantes de equilibrio mineral, siendo apenas afectados por las diferencias en las constantes de las reacciones de especiación consideradas por cada código.

Los distintos valores de las constantes de equilibrio mineral que intervienen en el proceso provocan apreciables diferencias en las transferencias de masa y en los caracteres composicionales de la solución calculados por los códigos; e incluso llegan a afectar al número de minerales secundarios en los que se resuelve la simulación. Las diferencias entre los conjuntos de valores termodinámicos utilizados pueden provocar, por tanto, variaciones tan importantes como las producidas por cambios en las condiciones iniciales de simulación.

A pesar de los esfuerzos realizados en el refinamiento y mejora de las bases de datos de los códigos, existen todavía importantes diferencias en los valores de las constantes de equilibrio mineral consideradas; circunstancia que se traduce en un importante grado de dependencia de los resultados respecto a esos parámetros en la simulación del proceso mediante cálculos de pautas de reacción.

Palabras clave: *códigos de modelización, alteración de microclina, datos termodinámicos.*

ABSTRACT

Simulations of microcline weathering reactions (in closed system and reacting with a HCl solution of pH = 4, at 25° C and 50° C) are formulated with the more recent versions of the computer codes EQ3/6, CHILLER, PHREEQE y HARPHRQ. The calculated reaction paths are strongly dependent of the thermodynamic constants for mineral equilibria but almost insensitive to variations in the speciation reactions enclosed in those codes for the selected conditions of simulation.

Changes in the thermodynamic values for the mineral equilibria lead to important numerical differences in the predicted mass transfers, solution compositional parameters and also affect the number of secondary minerals involved in the simulation. So, differences in the thermodynamic data can induce variations in reaction path calculations as important as those produced by changes in the initial conditions of simulation.

In spite of efforts on database updating, model sensitivity to mineral equilibrium constants is important and it must be taken into account in reaction path modeling of microcline weathering process.

Key words: *reaction-path codes, microcline weathering, thermodynamic database, model sensitivity analysis.*

* Area de Petrología y Geoquímica. Dpto. Ciencias de la Tierra. Fac. Ciencias. Universidad de Zaragoza. 50009 Zaragoza.

** Unidad de Seguridad de Emplazamientos. Edificio 20 T. CIEMAT-IMA. Avda. Complutense, 22. 28006 Madrid.

*** Laboratoire du Science du Sol d'Avignon, Institut National de la Recherche Agronomique. Domaine St. Paul, Site AGRO-PARC. 84914 Avignon, CEDEX 9 (France).

Introducción

Desde que Helgeson (1968) y Helgeson *et al.* (1969) plantearon y aplicaron el primer código de pautas de reacción (PATH) a la simulación de un proceso de hidrólisis de feldespato potásico, este ejemplo ha pasado a constituir un problema-tipo en la testificación y presentación del funcionamiento de los más modernos códigos de esta clase. Pero a la vez, la modelización de este proceso ha pasado a utilizarse como esquema básico sobre el que analizar, metodológica o conceptualmente, la incidencia de las condiciones iniciales de simulación (composición inicial de la solución; Steinmann *et al.*, 1994), de su evolución en condiciones de sistema abierto o cerrado (Wolery, 1979), de la concurrencia de procesos de alteración de otros minerales primarios y/o de la intervención de distintos minerales secundarios (productos de la alteración) en el proceso (Helgeson, 1979). E, incluso, ha sido planteada formalmente desde supuestos distintos a los utilizados en los cálculos de pautas de reacción (evolución a través de sucesivos estados de equilibrio parcial) usando formulaciones cinéticas (Helgeson y Murphy, 1983), de acoplamiento flujo-reacción, o conjugando ambas (Lichtner, 1988; Steefel y Van Capellen, 1990).

Por otro lado, en el propósito de los diversos planteamientos de esta simulación teórica subyacía, casi siempre, su utilización como análogo más o menos simplificado de los procesos de alteración en distintos medios naturales. De hecho, ambas perspectivas se han incorporado a los modernos manuales de geoquímica, aunque normalmente de forma simplificada y desde premisas puramente termodinámicas; y así, el proceso de hidrólisis de microclina se ha convertido en el ejemplo por excelencia de un cálculo de pautas de reacción (Richardson y McSween, 1989; Anderson y Crerar, 1993) o en el proceso sobre el que analizar didácticamente las variaciones producidas por algunos de los condicionamientos de un fenómeno de alteración (Drever, 1988; Faure, 1992).

No obstante, esta generalización y simplificación del proceso de alteración de microclina ha provocado la introducción de imprecisiones importantes tanto en la propia metodología de simulación como en la interpretación de sus resultados. Aunque algunas de estas imprecisiones han sido recientemente evidenciadas por Steinmann *et al.* (1994), lo cierto es que todavía quedan aspectos importantes que delimitar en la modelización termodinámica de este proceso. La incidencia de los datos termodinámicos utilizados en los cálculos, la de las condiciones iniciales de simulación o la de los minerales secundarios en los que se resuelve el proceso de alteración

constituyen condicionantes clásicos de este tipo de cálculos, normalmente ausentes en esos textos y alguno de ellos todavía no considerado explícitamente en la simulación de este proceso. Condicionamientos que, sin embargo, resultan básicos y fácilmente extrapolables al campo de la modelización geoquímica de sistemas naturales.

Con este trabajo se inicia una serie de artículos en los que se pretende delimitar la incidencia de esos aspectos en la elaboración de modelos de pautas de reacción («reaction path models») tomando como referencia el proceso de alteración de microclina. La existencia de tratamientos de este proceso, teóricamente más elaborados (a través de las mencionadas formulaciones cinéticas y/o de transporte) que los puramente termodinámicos, permitirá además una adecuada valoración de los supuestos inherentes a cada uno de ellos en la búsqueda de una mayor aproximación a la realidad del proceso. Y, como paso previo, en este primer artículo se realizará una verificación y comparación de las más recientes versiones disponibles de los códigos termodinámicos capaces de abordar la simulación de un proceso de este tipo.

Antecedentes y planteamiento del estudio

La simulación del proceso de alteración de microclina constituye uno de los ejemplos normalmente incluidos en los manuales de usuarios de los programas termodinámicos con capacidad de plantear este tipo de cálculo (como por ejemplo EQ3/6 y PHREEQE; Wolery y Daveler, 1992; Parkhurst *et al.*, 1980, 1990). Pero ha sido pocas veces utilizado para plantear explícitamente análisis comparativos entre distintos códigos y únicamente los trabajos de INTERA (1983) y Tena *et al.* (1990) emplearon esta simulación para comparar los resultados de las versiones entonces existentes de EQ3/6 y PHREEQE.

Las conclusiones de esos trabajos indicaban que de los cuatro ejes básicos en la comparación de códigos, modelo químico considerado, planteamiento de las ecuaciones de gobierno, métodos de resolución matemática y bases de datos termodinámicos, era este último el principal responsable de las diferencias suministradas por los programas. Desde entonces han aparecido nuevos códigos capaces de realizar cálculos de pautas de reacción y nuevas versiones de los programas ya comparados, con distintas mejoras en sus algoritmos y capacidades de cálculo pero, además, con bases de datos termodinámicos más refinadas y revisadas. Y, por ello, resulta interesante plantear un análisis comparativo de los resultados suministrados por estas nuevas versiones y programas.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en anteriores análisis comparativos, en este caso se tratará con especial atención la incidencia de los datos termodinámicos manejados por cada código, ampliándose su caracterización en dos aspectos fundamentales: en primer lugar, se valorarán tanto los efectos producidos por las diferencias en las reacciones de asociación/disociación de especies en disolución como por las debidas a las reacciones de precipitación/disolución mineral involucradas en el cálculo (para mantener esta distinción fundamental en el conjunto de reacciones de equilibrio incluidas en los códigos, en este trabajo se hará referencia al primer tipo de reacciones como reacciones de especiación y al segundo como reacciones de equilibrio mineral); y, en segundo lugar, en esa valoración se tendrán en cuenta los efectos producidos por cambios en la temperatura de simulación.

La separación de los efectos producidos por variaciones en las reacciones de especiación y equilibrio mineral se realizará de forma indirecta (Tena *et al.*, 1990), cambiando los datos termodinámicos para las reacciones minerales involucradas en la simulación de un código a otro. Evidentemente esta aproximación no plantea una comparación precisa de las diferencias cuantitativas entre los datos termodinámicos manejados (que por otro lado es objeto de otro tipo de análisis comparativo; p. ej. Engi, 1992) pero realza de forma explícita las consecuencias de esas diferencias en los resultados de un cálculo de simulación.

Las variaciones más frecuentemente estudiadas sobre el esquema general de simulación de un proceso de alteración de microclina han afectado a las condiciones iniciales de la solución y casi siempre a su valor de pH (Drever, 1988; Steinmann *et al.*, 1994). Pero pocas veces se han analizado las variaciones inducidas por simples cambios en la temperatura; variación que además presenta ciertas ventajas en un análisis comparativo como el que pretende este trabajo. Por un lado, la modificación de este parámetro en las condiciones de simulación no supone la introducción de variaciones composicionales apreciables de la solución inicial (como sucede cuando se varía el pH), pero incide directamente sobre las constantes de equilibrio involucradas en el proceso simulado; o lo que es lo mismo, sobre la base de datos termodinámicos utilizada por el código. Y, por otro, los efectos de un cambio en las condiciones iniciales de simulación suministra una referencia sobre la que valorar, al menos cualitativamente, la importancia de las modificaciones inducidas por variaciones en los datos termodinámicos.

En general, los resultados de un cálculo de modelización están afectados por la propagación de los errores o incertidumbres asociados a los datos analíticos,

datos termodinámicos y supuestos manejados. Y dentro de las actuales tendencias en la metodología de modelización geoquímica se contempla la necesidad de valorar la incidencia de esas tres fuentes de incertidumbre sobre el modelo o resultado obtenido, dentro de planteamientos de «análisis de sensibilidad» (*model sensitivity analysis*; Nordstrom y Ball, 1989; Basset y Melchior, 1990) respecto a una o varias de esas fuentes. No obstante y aun cuando existen ejemplos de este tipo de análisis en la literatura sobre el tema (p. ej. Reed y Spycher, 1984; Nordstrom y Ball, 1989) lo cierto es que la utilización de esta aproximación metodológica no constituye todavía la norma. Por ello, no resulta extraño que pese a la diversidad de planteamientos con los que ha sido abordada la simulación del proceso de hidrólisis de microclina todavía no se haya considerado explícitamente este tipo de análisis. El planteamiento seguido en este estudio comparativo de códigos permite una fácil reinterpretación de sus resultados en este sentido: tomando como referencia el proceso simulado en unas determinadas condiciones puede evaluarse la incidencia de los datos termodinámicos manejados sobre el modelo de alteración de microclina definido.

Códigos seleccionados y metodología de simulación

Los códigos seleccionados para el análisis comparativo han sido el EQ3/6 (versión 7.2a; Wolery y Daveler, 1992), CHILLER (Reed, 1982; Spycher y Reed, 1989, 1992), PHREEQE (revisión de 1990; Parkhurst *et al.*, 1980, 1985, 1990) y HARPHRQ (Brown *et al.*, 1991). Se trata de códigos de pautas de reacción pertenecientes al grupo de resolución mediante la constante de equilibrio y basados todos ellos en modelos de Asociación Iónica (distintas variantes de la ecuación de Debye-Hückel: tipo «B-dot» para EQ3/6 y CHILLER, y tipo WATEQ, ecuación de Debye-Hückel ampliada o ecuación de Davies en PHREEQE y HARPHRQ; Tena *et al.*, 1990).

Todos ellos pueden plantear la simulación de un proceso irreversible de alteración de microclina a través de sucesivos estados de equilibrio parcial, aunque desde distintas filosofías de cálculo. La diferencia fundamental se refiere a la presencia (EQ3/6, CHILLER y HARPHRQ) o ausencia (PHREEQE) de un algoritmo de definición de las fases minerales estables en cada punto discreto del avance de reacción (Tena *et al.*, 1990). Circunstancia que se traduce en una mayor necesidad de datos de entrada al plantear la simulación con el PHREEQE ya que, por sí mismo, es incapaz de determinar las fases minerales estables (que precipitan) a medida que avanza el proceso irreversible. Asimismo, los supuestos y

Tabla 1.—Valores de las constantes de equilibrio (log K, a 25° C) incluidas en las bases de datos de los distintos códigos para las reacciones de disolución de los minerales involucrados en la simulación

	EQ3/6 (SUPCRT92)	CHILLER (SOLThERM)	PHREEQE (Versión 1990)	HARPHRQ (HATCHES)	Robie <i>et al.</i> (1978)
Gibbsita	6,796	7,960	8,110	8,770	8,049
Caolinita	5,101	7,420	7,435	8,480	5,708
Moscovita	11,022	14,560	12,970	14,560	12,970
Microclina	-1,130	0,080	0,875	0,080	0,875

planteamientos de las ecuaciones de gobierno en cada código son también diferentes, especialmente en el caso de las relacionadas con el control de hidrógeno, oxígeno y/o agua. Entre los tres códigos abarcan la casi totalidad de posibles planteamientos actualmente existentes. Una descripción más detallada de las diferencias de planteamiento en las ecuaciones de gobierno de estos códigos puede verse en Reed (1982) o Tena *et al.* (1990).

La base de datos termodinámicos utilizada por el EQ3/6 en el sistema composicional involucrado procede del SUPCRT92 (Johnson *et al.*, 1991); la del CHILLER utiliza la base de datos SOLThERM (Reed & Spycher, 1987, 1989) en gran parte derivada de la versión de SUPCRT84 (Helgeson, 1984); la del PHREEQE procede fundamentalmente de las revisiones de Nordstrom *et al.* (1990) y de Tisaranni y Glynn (1990; en Parkhurst *et al.*, 1990); y la de HARPHRQ hace uso de la base de datos HATCHES (Bond *et al.*, 1992) del Laboratorio Harwell (Gran Bretaña). En los dos primeros códigos, EQ3/6 y CHILLER, los valores de las constantes de equilibrio en función de la temperatura se calculan mediante polinomios de ajuste K(T) con rangos de validez de hasta 300° C. En PHREEQE y HARPHRQ estos valores se obtienen a partir de los datos de log K y de ΔH°_r de las reacciones a 25° C mediante la ecuación de Van't Hoff y considerando que ΔH°_r es independiente de la temperatura, circunstancia que restringe, *a priori*, la aplicabilidad de este código a temperaturas inferiores a los 100° C (p. ej. Nordstrom y Muñoz, 1986). Por este motivo, el proceso de alteración se ha simulado únicamente a 25 y 50° C, valores que se encuentran dentro de los límites de aplicabilidad de todos los códigos utilizados.

De esta forma, con cada código se plantearán dos simulaciones distintas del proceso de alteración de microclina, variando las condiciones iniciales de la solución acuosa: la primera simulación considerará una solución de HCl diluido (pH = 4) a una temperatura de 25° C; y la segunda, se realizará con una solución inicial de iguales características a la anterior pero a una temperatura de 50° C. En ambas simulaciones se reducirá el conjunto de fases mine-

rales susceptibles de precipitar durante el proceso a gibbsita, caolinita y moscovita (los valores de las constantes de equilibrio utilizadas por los distintos códigos para las reacciones de disolución de estos minerales aparecen en la tabla 1).

El planteamiento de las simulaciones se realizará en condiciones de sistema cerrado; es decir, manteniendo dentro del sistema los productos minerales precipitados durante la disolución irreversible de la microclina (y que, por tanto, podrán disolverse posteriormente conforme cambian las condiciones del sistema; p. ej. Wolery, 1979). La variable de progreso de reacción queda definida por el número de moles disueltos de microclina y el proceso se detendrá cuando la fase acuosa alcance el equilibrio con ese mineral. Estas condiciones de simulación son las mismas que aparecen en los manuales de EQ3/6 (Wolery y Daveler, 1992) y PHREEQE (Parkhurst *et al.*, 1980, 1990), así como en el análisis comparativo de anteriores versiones de EQ3/6 y PHREEQE realizado por INTERA (1983) o por Tena *et al.* (1990).

Operativamente, las simulaciones pueden contemplarse como el cálculo de los puntos de intersección de la solución con los límites de las fases minerales consideradas dentro de un diagrama de campos de estabilidad. Y desde esta perspectiva, la comparación de las pautas de reacción obtenidas será realizada sobre un diagrama de estabilidad mineral $\log aK^+/aH^+ - \log aSiO_2$, construido a partir de los datos termodinámicos considerados por cada código para las fases minerales involucradas (microclina, gibbsita, moscovita y caolinita). Sobre este diagrama se proyectarán las características composicionales de la solución correspondientes a las situaciones de equilibrio (puntos de intersección con los límites de fase) calculadas en cada caso. Los datos presentados en las tablas corresponderán a estos puntos de corte de las pautas calculadas.

Finalmente, los cuatro códigos usados necesitan la especificación de una solución inicial que satisfaga las condiciones definidas anteriormente. Para las características de pH = 4 (HCl diluido) se considerará agua pura, fijando un pH = 4 y añadiendo Cl⁻ hasta satisfacer totalmente la condición de neutralidad eléctrica de la solución, tanto a 25 como 50° C.

Esta operación supone, a 25° C, la adición de 0,10116 mmoles de Cl⁻/kg de agua en la versión examinada de EQ3/6 y de 0,1012 mmoles/kg de agua en las de CHILLER, PHREEQE y HARPHRQ. Los resultados obtenidos al considerar una temperatura de 50° C son similares a los definidos a 25° C por cada código. Ello supone que esta modificación de temperatura en las condiciones iniciales de las simulaciones no introduce variaciones composicionales en la solución de partida. Y por otro lado, esta coincidencia de valores entre los códigos constata el similar funcionamiento del algoritmo relacionado con la condición de electroneutralidad.

Comparación de los resultados obtenidos por PHREEQE, CHILLER, EQ3/6 y HARPHRQ a 25° C

Los valores calculados por EQ3/6, CHILLER, PHREEQE y HARPHRQ para el proceso de alteración de microclina a 25° C se resumen en la tabla 2, indicándose los caracteres más destacables del quimismo de la solución y de las transferencias de

masa relacionadas con los límites de fase involucrados en el proceso. Los dos primeros describen la pauta de reacción en el mismo número de etapas (número de límites de fase cortados por la solución en su evolución sobre el diagrama de campos de estabilidad), con caracteres cualitativamente similares pero con algunas diferencias cuantitativas en las proporciones de progreso de reacción, en las características composicionales de la solución y en los valores de transferencia de masa calculados.

En la figura 1A se ha representado la evolución obtenida por cada uno de estos códigos sobre el diagrama actividad-actividad: los puntos indicados 1 a 5 corresponden a los límites de fase calculados por EQ3/6; y los señalados de A a E son los obtenidos por el código CHILLER. Los campos de estabilidad definidos en esta figura a partir de los datos termodinámicos considerados por estos códigos son prácticamente coincidentes pese a las diferencias en las constantes de equilibrio de las reacciones involucradas (tabla 1).

La pauta obtenida por EQ3/6 y CHILLER predice que el sistema alcanza la saturación respecto a la gibbsita (puntos 1 y A; fig. 1A) tras disolver congruentemente 4,422 y 13,9 μ moles de microclina, res-

Tabla 2.—Resultados de la simulación de alteración de microclina a 25° C con los códigos EQ3/6 (versión 7.2a), CHILLER, PHREEQE (1990) y HARPHRQ. Los resultados de transferencia de masa mineral están expresados en forma de masa acumulada en la pauta obtenida

	Micrl. disuelta (μmoles)	log aK ⁺ /aH ⁺	log aSiO ₂	pH	Indices de Saturación (IS)				μmoles precipitados			
					Gibb.	Caol.	Mosc.	Micrl.	Gibb.	Caol.	Mosc.	
EQ3/6 (vers. 7.2a)												
1) Gibbsita	4,422	-1,278	-4,877	4,081	0,000	-1,262	-6,540	-7,980	0,00	0,00	0,00	
2) Caol.-gib.	18,923	-0,589	-4,246	4,139	0,000	0,000	-3,960	-5,402	15,87	0,02	0,00	
3) Caol.-gib.	27,204	-0,393	-4,246	4,177	0,000	0,000	-3,764	-5,205	0,00	12,44	0,00	
4) Moscovita	101,90	3,371	-3,692	7,367	-0,554	0,000	0,000	-0,333	0,00	50,95	0,00	
5) Microlina	149,59	3,371	-3,525	7,366	-0,721	0,000	0,000	0,000	0,00	3,72	47,34	
CHILLER												
A) Gibbsita	13,900	-0,544	-4,380	4,318	0,000	-0,270	-4,370	—	0,00	0,00	0,00	
B) Caol.-gib.	18,800	-0,401	-4,250	4,332	0,000	0,000	-3,840	—	0,07	0,00	0,00	
C) Caol.-gib.	22,700	-0,307	-4,250	4,344	0,000	0,000	-3,730	—	0,00	5,46	0,00	
D) Moscovita	102,500	3,400	-3,690	7,393	-0,550	0,000	0,000	-0,350	0,00	51,23	0,00	
E) Microclina	148,500	3,407	-3,530	7,413	-0,710	0,000	0,000	0,000	0,00	6,04	45,46	
PHREEQE (1990)												
A) Caolinita	14,780	-0,487	-4,353	4,349	-0,039	0,000	-2,304	-6,351	0,00	0,00	0,00	
B) Mos.-caol.	99,660	1,817	-3,700	5,824	-0,692	0,000	0,000	-2,741	0,00	49,83	0,0	
C) Mos.-caol.	149,51	1,817	-3,524	5,824	-0,868	0,000	0,000	-2,389	0,00	0,00	49,83	
D) Microclina	223,99	5,000	-3,391	8,831	-2,062	-2,121	0,000	0,000	0,00	0,00	74,66	
HARPHRQ												
* Caolinita	18,182	-0,271	-4,263	4,475	-0,267	0,000	-2,111	-4,637	0,00	0,00	0,00	
* Mos.-caol.	99,718	1,840	-3,700	5,846	-0,830	0,000	0,000	-1,400	0,00	49,85	0,00	
* Mos.-caol.	149,59	1,840	-3,524	5,846	-1,006	0,000	0,000	-1,048	0,00	0,00	49,85	
* Microclina	152,99	3,387	-3,516	7,383	-1,530	-1,031	0,000	0,000	0,00	0,00	50,99	

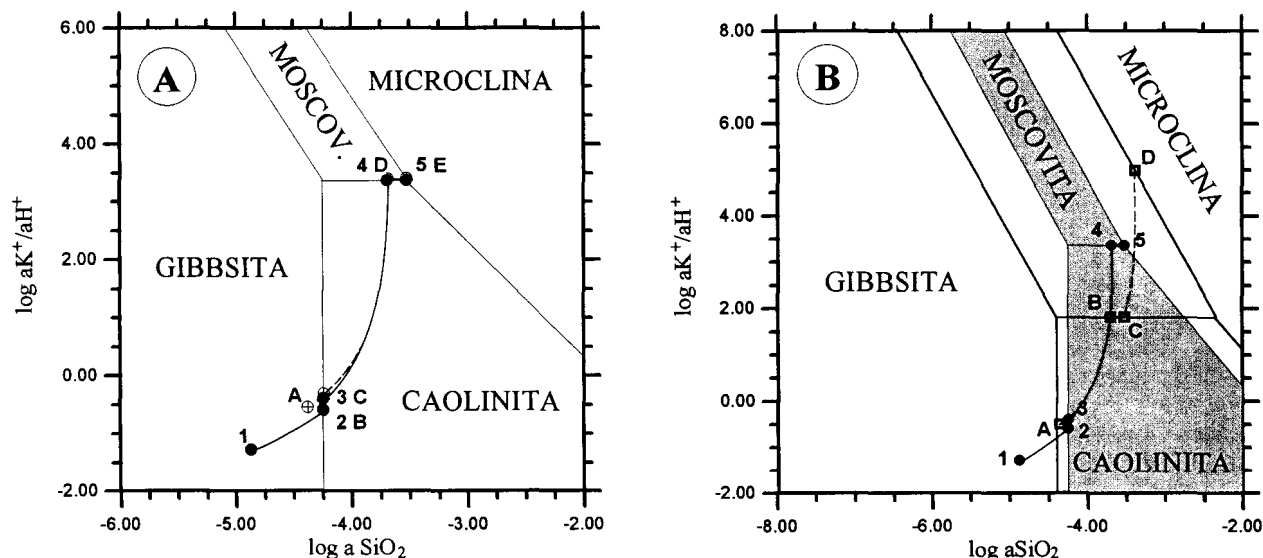
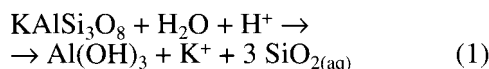
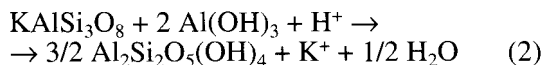


Fig. 1.—A. Pautas de evolución calculadas por el código EQ3/6 (puntos 1-5) y CHILLER (puntos A-E) para la simulación de alteración de microclina sobre un diagrama de estabilidad mineral $\log aK^+/aH^+ - \log aSiO_2$. El espacio de fases obtenido con los datos termodinámicos de ambos códigos es prácticamente coincidente. B. Pauta de evolución calculada por el código PHREEQE (puntos A-D) sobre el diagrama de estabilidad obtenido a partir de los valores de su base de datos. A efectos comparativos se mantiene la pauta definida por el código EQ3/6 (puntos 1-5) y las áreas sombreadas corresponden a los campos de estabilidad de caolinita y moscovita definidos con los datos termodinámicos de este último código.

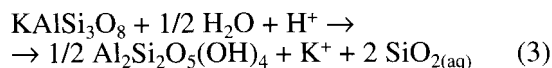
pectivamente. A partir de este momento la disolución del feldespato es incongruente según la reacción:



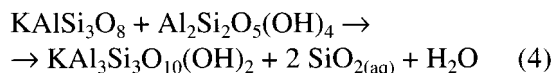
es decir, precipitando gibbsita hasta que el sistema alcanza la saturación con caolinita (punto 2 y B) después de haber disuelto casi 19 μ moles de microclina y precipitado 15,87 μ moles de gibbsita en el caso de EQ3/6 y $7 \cdot 10^{-2}$ μ moles en el caso de CHILLER. A partir de este punto, la disolución incongruente de microclina continúa según la reacción:



precipitando caolinita y disolviendo gibbsita hasta que, cuando se han disuelto 22,7 μ moles o 27,20 μ moles de microclina (según CHILLER y EQ3/6 respectivamente), se han consumido las proporciones de gibbsita precipitadas anteriormente y el sistema deja de estar saturado en este mineral a partir de los puntos 3 y C. En esos puntos las proporciones de caolinita precipitada calculadas son de 12,44 μ moles (EQ3/6) y 5,46 μ moles (CHILLER). A partir de ese momento la reacción pasa a ser incongruente respecto a la caolinita:



y después de 102 μ moles de microclina disuelta el sistema llega al equilibrio con la moscovita (punto 4 y D), precipitando alrededor de 51 μ moles de caolinita según ambos códigos. La reacción continúa según:



hasta que, cuando se han disuelto 149,59 μ moles (EQ3/6) o 148,5 μ moles (CHILLER) de feldespato, el sistema alcanza el equilibrio con la microclina (también lo está con caolinita y moscovita), precipitando 45-47 μ moles de moscovita y disolviendo gran parte de la caolinita anteriormente precipitada, deteniéndose el proceso en el punto 5 o E, cuando quedan sólo 3,72 o 6 μ moles de caolinita (según EQ3/6 y CHILLER, respectivamente).

Las características composicionales calculadas para la solución a lo largo del proceso son muy similares para ambos códigos. Las mayores diferencias se producen al comienzo de la simulación, cuando la solución alcanza el equilibrio con gibbsita y entra en el diagrama de estabilidad (punto 1 y A; fig. 1A). Al alcanzar el límite gibbsita-caolinita los valores calculados por ambos códigos de $\log aSiO_2$ y de $\log (aK^+/aH^+)$ se hacen muy similares (las diferencias de pH son inferiores a 0,2 unidades) y las pautas de evolución prácticamente coincidentes.

Tabla 3.—Resultados de la simulación de alteración de microclina obtenidos con el código PHREEQE (versión 1990) y CHILLER, partiendo de una solución de pH = 4 y T = 50° C. Los resultados de transferencia de masa mineral están expresados en forma de masa acumulada en la pauta obtenida

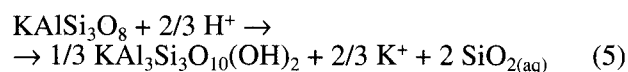
	Micrl. disuelta (μmoles)	log aK ⁺ /aH ⁺	log aSiO ₂	pH	Indices de Saturación (IS)				μmoles precipitados		
					Gibb.	Caol.	Mosc.	Micrl.	Gibb.	Caol.	Mosc.
PHREEQE (1990) 50° C											
A) Gibbsita	6,695	-1,072	-4,697	4,108	0,000	-1,192	-4,313	-8,513	0,00	0,00	0,00
B) Caol.-gib.	26,41	-0,393	-4,101	4,191	0,000	0,000	-1,846	-6,046	22,07	0,00	0,00
C) Caol.-gib.	38,03	-0,171	-4,101	4,253	0,000	0,000	-1,625	-5,825	0,00	17,43	0,00
D) Mos.-caol.	97,78	1,454	-3,709	5,469	-0,392	0,000	0,000	-3,415	0,00	48,87	0,00
E) Mos.-caol.	146,68	1,454	-3,533	5,469	-0,568	0,000	0,000	-3,063	0,00	0,00	48,85
F) Microclina	354,66	5,107	-3,219	8,741	-2,100	-2,436	0,000	0,000	0,00	0,00	118,17
CHILLER 50° C											
1) Gibbsita	6,40	-1,103	-4,720	4,094	0,000	-1,510	—	—	0,00	0,00	0,00
2) Caol.-gib.	36,80	-0,205	-3,963	4,239	0,000	0,000	-3,400	—	32,97	0,00	0,00
3) Caol.-gib.	54,00	0,090	-3,963	4,363	0,000	0,000	-3,110	-4,750	0,00	26,11	0,00
4) Mos.-caol.	103,90	3,191	-3,684	7,180	-0,280	0,000	0,000	-1,090	0,00	51,69	0,00
5) Mos.-caol.	156,60	3,191	-3,507	7,186	-0,460	0,00	0,000	-0,730	0,00	0,00	52,06
6) Microclina	185,80	4,100	-3,448	8,005	-0,810	-0,600	0,000	0,000	0,00	0,00	61,60

Los resultados de la simulación del proceso suministrados por los códigos PHREEQE y HARPHRQ sí que presentan notables diferencias respecto a los anteriores (tabla 2). El número de etapas (puntos de corte en el diagrama de estabilidad) en las que puede segmentarse el proceso es distinto al definido por EQ3/6 y CHILLER y el sistema no llega a estar saturado respecto a la gibbsita, por lo que esta fase mineral no interviene en el proceso. El PHREEQE indica que el sistema alcanza la saturación en caolinita después que se hayan disuelto 14,78 μmoles de microclina (en la fig. 1B corresponde al punto A), aunque en este punto la solución se encuentra muy próxima al equilibrio con gibbsita (el índice de saturación respecto a esa fase es de -0,039; tabla 2). El HARPHRQ alcanza esta situación de equilibrio con caolinita cuando se han disuelto 18,18 μmoles de microclina, estando la solución algo más subsaturada (índice de saturación = -0,267; tabla 2) respecto a la gibbsita que con el PHREEQE.

A partir de este momento se produce una disolución incongruente según la reacción (3) y continúa hasta que, tras disolverse 99,7 μmoles de microclina (tabla 2) según ambos códigos, se alcanza la saturación con moscovita (punto B de la fig. 1B en el caso del PHREEQE; la situación de este punto calculada por el HARPHRQ sería prácticamente coincidente). Este punto correspondería a un estado análogo al indicado para el punto 4 de la simulación realizada por el EQ3/6 aunque, evidentemente, la composición de la solución resultante es distinta.

La disolución incongruente continúa desde el punto B según la reacción (4) hasta que, tras disol-

verse 149,5 μmoles de microclina, se ha consumido toda la caolinita precipitada en el paso A-B (49,8 μmoles para ambos códigos) y la solución queda en equilibrio con este mineral (punto C; fig. 1B). A partir de aquí la disolución de microclina se realiza de manera incongruente respecto a la moscovita según:



hasta que, tras disolverse un total de 223,99 μmoles de microclina según el PHREEQE (punto D; fig. 1B) o 152,99 μmoles según el HARPHRQ, la solución alcanza el equilibrio respecto a este feldespato.

Como puede constatarse (fig. 1B), esta última etapa también constituye una significativa variación respecto a los cálculos efectuados por el EQ3/6 y CHILLER. La evolución calculada por estos dos códigos terminaba en el punto triple de equilibrio caolinita-moscovita-microclina mientras que la del PHREEQE y HARPHRQ termina en un punto sobre la recta de equilibrio moscovita-microclina. Por otro lado, en esta última etapa es en la que se aprecian también mayores diferencias entre PHREEQE y HARPHRQ: los resultados de transferencia de masa y los caracteres composicionales de la solución calculados por ese último código tienden a aproximarse a los obtenidos por EQ3/6 y CHILLER. Resultado justificable *a priori* si consideramos que los valores de la constante de equilibrio para microclina y moscovita utilizados por HARPHRQ son los mismos que los de EQ3/6 y CHILLER (tabla 1).

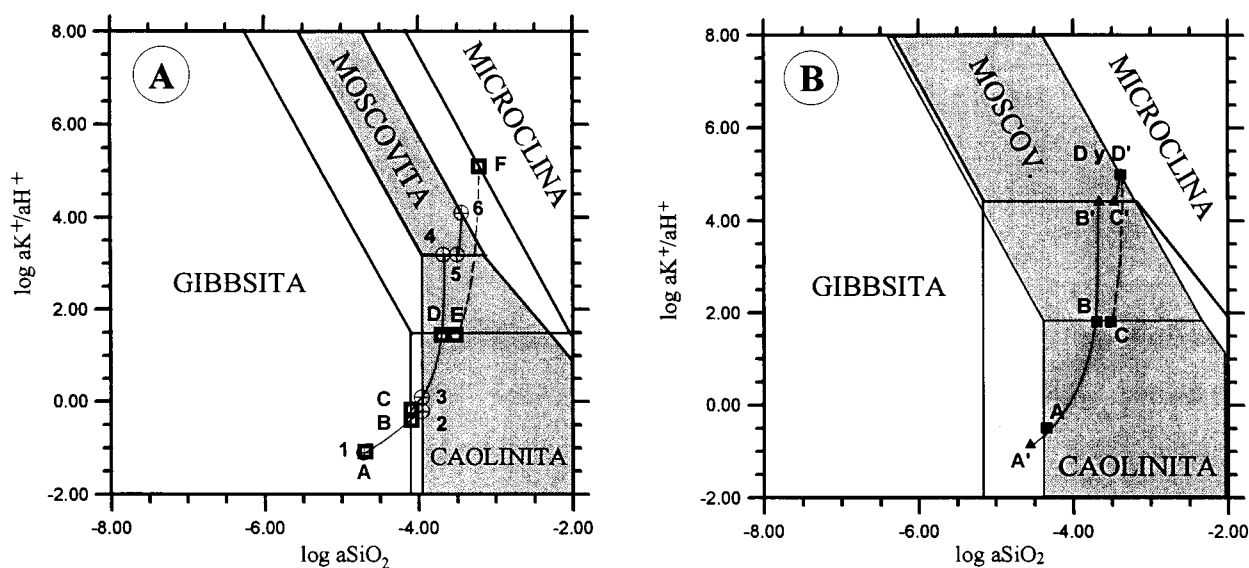


Fig. 2.—A. Pautas de evolución calculadas por el código CHILLER (puntos 1-6) y PHREEQE (puntos A-F) para la simulación de alteración de microclina a 50° C. El espacio de fases ha sido calculado con los datos termodinámicos de ambos códigos para las reacciones de equilibrio mineral a 50° C. B. Comparación de las pautas de evolución del proceso a 25° C calculadas con el código PHREEQE y usando tanto los valores originales de equilibrio mineral de su base de datos (puntos A-D; tabla 2) como los propuestos por Robie *et al.* (1978) (puntos A'-D'; tabla 5) sobre sus respectivos diagramas de estabilidad mineral. Las áreas sombreadas corresponden a los campos de estabilidad de caolinita y moscovita definidos con los valores termodinámicos incluidos en la base de datos de este código (versión 1990).

Variación en las condiciones de simulación: resultados del proceso a 50° C

En la tabla 3 se resumen los resultados del proceso de alteración de microclina a 50° C calculados por los códigos que suministran mayores diferencias, CHILLER y PHREEQE (de nuevo el EQ3/6 proporciona resultados parecidos al CHILLER); y en la figura 2A se han representado sobre el diagrama actividad-actividad. No se han incluido los resultados suministrados por HARPHRQ a 50° C ya que la base de datos de este código (HATCHES) no incluye valores de ΔH°_r para las reacciones de disolución de moscovita y microclina. Ello provoca que, al aplicar la ecuación de Van't Hoff, las constantes de equilibrio de estas fases (a 25° C) permanezcan invariables frente a las modificaciones de temperatura, haciendo inaplicable el código a las nuevas condiciones de cálculo (50° C).

Comparando los resultados suministrados por CHILLER y PHREEQE a 50° C con los obtenidos a 25° C (tabla 2) puede apreciarse, inicialmente, que la modificación de temperatura supone una variación en el número de etapas deducido por ambos códigos. En el caso del CHILLER, el proceso a 50° C no termina en una situación de equilibrio entre caolinita, moscovita, microclina y solución como ocurría a 25° C: el sistema consume total-

mente la caolinita precipitada anteriormente a través de la reacción (4), y la solución alcanza el equilibrio con microclina a la vez que mantiene el equilibrio con moscovita (figs. 1A y 2A). Más drástica es la diferencia provocada por la variación de temperatura en los resultados suministrados por el PHREEQE ya que implica una importante modificación en los pasos iniciales de la simulación: a 50° C la solución alcanza la saturación con gibbsita y ello condiciona que el resto de la pauta evolucione a través de situaciones de equilibrio con gibbsita y caolinita, inexistentes a 25° C (figs. 1B y 2A).

Estas importantes diferencias cualitativas en la simulación llevan asociadas, lógicamente, variaciones en los resultados numéricos obtenidos por cada código a 25 y 50° C. Por ejemplo, la transferencia de masa total de microclina en la simulación calculada a 50° C por ambos programas es mayor que la obtenida a 25° C y también lo es la masa remanente de moscovita precipitada al final del proceso (tablas 2 y 3).

Analizando comparativamente los resultados obtenidos a 50° C por PHREEQE y CHILLER (fig. 2A) puede constatar que ambos códigos describen el proceso de alteración en un número de pasos similar, a diferencia de lo que ocurría al comparar los resultados a 25° C (fig. 1B y tabla 2). Sin embargo, los resultados cuantitativos siguen siendo

considerablemente distintos, especialmente a partir del momento en el que la pauta de evolución se aproxima al equilibrio caolinita-moscovita. En ese punto (punto D para PHREEQE y 4 para CHILLER; fig. 2A) la microclina disuelta por cada código no es muy distinta (97,78 y 103,9 μ moles, respectivamente) pero la relación $\log aK^+/aH^+$ y pH calculados para la solución en ese punto sí que lo son (tabla 3). Lógicamente, comparando las variaciones cuantitativas que se producen en la descripción del proceso al cambiar la temperatura se aprecian también notables diferencias entre ambos códigos. Y así, los incrementos en los valores de masa mineral transferida al aumentar la temperatura son considerablemente distintos: para el CHILLER la masa total de microclina disuelta se incrementa en 37,3 μ moles al pasar de 25 a 50° C mientras que para el PHREEQE la variación es de 130,67 μ moles.

Estos resultados ponen de manifiesto varios hechos de interés. Por un lado, evidencian que una variación en las condiciones iniciales de simulación (modificación de la temperatura), aun en valores tan restringidos como los considerados, es capaz de inducir apreciables modificaciones no sólo en los valores numéricos que caracterizan el proceso sino también en las etapas de la pauta calculada por cada código. Y, por otro, vuelven a manifestar las considerables discrepancias que pueden obtenerse, para unas mismas condiciones de simulación, según cual sea el programa utilizado. Pero, además, referencian de forma explícita cuál puede ser la magnitud de las diferencias provocadas en la caracterización del proceso por el uso de un código u otro; y las sitúan en rangos similares a las provocadas por una variación en la temperatura de simulación, usando un determinado programa.

Bases de datos termodinámicos y verificación de resultados

En los dos epígrafes anteriores se han comparado las pautas definidas por cuatro códigos con sus respectivas bases de datos. Y, por ello, a las diferencias en los resultados proporcionadas por PHREEQE, CHILLER, EQ3/6 y HARPHRQ han podido contribuir, aparte de los distintos datos termodinámicos para las reacciones de equilibrio mineral, las diferencias en los datos correspondientes a las reacciones de especiación, las variantes del modelo químico de Asociación Iónica considerado por cada código y su diferente estructura matemática.

De esos factores adicionales, los distintos planteamientos de cálculo de coeficientes de actividad utilizados en los códigos analizados no deben tener

trascendencia ya que todos ellos proporcionan similares resultados para las fuerzas iónicas ($< 10^{-4}$ molal) de la solución resultante de la simulación (INTERA, 1983; Drever, 1988; Tena *et al.*, 1990; etc.). Por otro lado, los distintos planteamientos matemáticos incluidos en cada código tampoco serán responsables *a priori* de estas diferencias, ya que al menos la verificación de los programas (entendiendo como tal la comprobación de que sus algoritmos y métodos de resolución matemática funcionan correctamente; p. ej. Silling, 1983; Tsang, 1991) puede darse por supuesta dada la amplia utilización de estos códigos.

Para verificar la incidencia de los condicionamientos asociados a los datos termodinámicos se procedió a repetir la simulación con un único código, considerando los valores termodinámicos para las reacciones de equilibrio mineral de los demás. De esta manera, y tomando el PHREEQE como código de referencia, se modificó su base de datos considerando los de SUPCRT92 (EQ3/6) y SOLTHERM (CHILLER) tanto a 25 como a 50° C, y los de HARPHRQ a 25° C. Los resultados obtenidos por el PHREEQE con cada uno de esos conjuntos de datos reproducían casi con total exactitud los calculados originalmente por cada uno de los códigos de los que fueron tomados. En la tabla 4 se presentan los resultados numéricos de la simulación realizada con PHREEQE considerando los datos de SUPCRT92 a 25° C y de SOLTHERM a 50° C, prácticamente idénticos a los obtenidos por los respectivos códigos (EQ3/6 y CHILLER) a esas temperaturas (tablas 2 y 3). Estos resultados, confirman la preponderante influencia de las distintas bases de datos en las diferencias obtenidas e, indirectamente, también la escasa incidencia de la aproximación al cálculo de coeficientes de actividad, del algoritmo matemático y de los datos termodinámicos de las reacciones de especiación específicamente utilizados por cada código.

Adicionalmente, esta incidencia preponderante de los datos termodinámicos considerados para las reacciones de equilibrio mineral puede comprobarse analizando y ampliando el planteamiento de esta simulación que aparece en el propio manual de referencia del código PHREEQE (Parkhurst *et al.*, 1980, 1985, 1990). En el ejemplo de simulación del proceso de alteración de microclina que se desarrolla en este manual se utilizan los datos propuestos para las fases minerales (tabla 1) por Robie *et al.* (1978), omitiendo los de la propia base de datos del código y sin verificar las diferencias que ello supone. Cuestión de notable interés puesto que, si comparamos los valores de las constantes de equilibrio incluidas en la base de datos de este código (versión de 1990) y los propuestos por Robie *et al.* (1978)

Tabla 4.—Resultados de la simulación de alteración de microclina con el código PHREEQE (versión 1990), utilizando la base de datos termodinámicos de SUPCRT92 (Johnson *et al.*, 1991) para el caso de la realizada a 25° C; y con la base de datos SOLTHERM (Reed y Spycher, 1987, 1989) para la realizada a 50° C. Los resultados de transferencia de masa mineral están expresados en forma de masa acumulada en la pauta obtenida

	Micrl. disuelta (μmoles)	log aK ⁺ /aH ⁺	log aSiO ₂	pH	Indices de Saturación (IS)				μmoles precipitados		
					Gibb.	Caol.	Mosc.	Mcrl.	Gibb.	Caol.	Mosc.
PHREEQE (1990)											
25° C											
* Gibbsita	4,455	-1,275	-4,874	4,082	0,000	-1,257	-6,530	-7,971	0,00	0,00	0,00
* Caol.-gib.	18,94	-0,589	-4,246	4,139	0,000	0,000	-3,957	-5,400	15,89	0,00	0,00
* Caol.-gib.	27,23	-0,392	-4,246	4,178	0,000	0,000	-3,761	-5,203	0,00	12,44	0,00
* Moscovita	102,05	3,369	-3,692	7,365	-0,554	0,000	0,000	-0,333	0,00	51,02	0,00
* Microclina	149,95	3,368	-3,525	7,363	-0,721	0,000	0,000	0,000	0,00	3,61	47,6
PHREEQE (SOLTHERM)											
50° C											
* Gibbsita	5,55	-1,172	-4,779	4,089	0,000	-1,638	-6,828	-8,469	0,00	0,00	0,00
* Caol.-gib.	36,59	-0,208	-3,960	4,234	0,000	0,000	-3,406	-5,047	33,99	0,00	0,00
* Caol.-gib.	54,16	0,087	-3,960	4,354	0,000	0,000	-3,111	-4,752	0,00	26,36	0,00
* Mos.-caol.	103,19	3,198	-3,687	7,190	-0,272	0,000	0,000	-1,096	0,00	51,48	0,00
* Mos.-caol.	155,35	3,198	-3,510	7,188	-0,450	0,000	0,000	-0,741	0,00	0,00	51,7
* Microclina	181,28	4,149	-3,456	8,072	-0,820	-0,634	0,000	0,000	0,00	0,00	60,3

puede apreciarse que únicamente hay diferencias significativas en la constante de la caolinita (tabla 1).

Si comparamos los resultados de la simulación de alteración de microclina a 25° C, considerando los datos de Robie *et al.* (1978), con los proporcionados por este código con su base de datos (fig. 2B) puede constatar que el número de etapas (puntos de corte en el espacio de fases) es en ambos casos similar y cualitativamente el proceso puede describirse en idénticos términos. Con los datos de Robie *et al.* (1978) la solución entra en el diagrama de fases dentro del campo de la caolinita (punto A'; fig. 2B), en un punto más alejado del límite gibbsita-caolinita que cuando lo hacía con los de su base de datos (punto A; fig. 2B). Con los dos conjuntos de datos termodinámicos la gibbsita queda excluida del proceso.

Sin embargo, las variaciones en las transferencias de masa y en las características químicas de la solución son notables (compárense los resultados expuestos en la tabla 2 y tabla 5 bajo el epígrafe PHREEQE-1990), especialmente en aquellos en los que se ve involucrada la caolinita. Por ejemplo, la magnitud del proceso irreversible para alcanzar el punto B' es de 111 μ moles de microclina disuelta mientras que con los datos originales suponía la disolución de 99,66 μ moles. Para alcanzar el punto C' hace falta que se disuelvan 172 μ moles de microclina mientras que para alcanzar su homólogo, el C, hacen falta 149,51 μ moles (tabla 2). Las diferencias en las características composicionales de la

solución pueden apreciarse fácilmente si observamos los valores de log aK⁺/aH⁺ que presenta para las situaciones de equilibrio caolinita-moscovita-solución (puntos B-C y B'-C'; fig. 2B). El valor de pH para los puntos B y C es de 5,8 mientras que para los puntos B' y C' es de 8,3.

La variación de una sola de las constantes de los equilibrios minerales involucrados en la simulación puede inducir, por tanto, notables modificaciones en las transferencias de masa y caracteres composicionales de la solución; modificaciones que, cualitativamente y para determinadas etapas de la evolución del proceso, pueden ser de magnitudes similares a las provocadas por el manejo de dos códigos distintos (compárense con las diferencias obtenidas para los puntos homólogos de equilibrio caolinita-moscovita definidas por CHILLER y PHREEQE a 50° C; tabla 3 y fig. 2A).

Una visualización más precisa de la incidencia específica de las reacciones de especiación sobre los resultados de la simulación puede obtenerse trabajando con dos versiones distintas del código PHREEQE, la actual de 1990 y la inmediatamente anterior de 1985 (Parkhurst *et al.*, 1985, 1990), considerando un mismo conjunto de datos para las reacciones de equilibrio mineral involucradas. Las variaciones entre una y otra versión no afectan al número de reacciones de especiación incluidas pero sí a los valores termodinámicos considerados para las de aluminio y sílice, elementos de comportamiento fundamental en el proceso simulado.

Tabla 5.—Resultados de la simulación de alteración de microclina a 25° C considerando los datos de Robie *et al.* (1978), con dos versiones distintas del código PHREEQE (versiones de 1985 y 1990). Los resultados de transferencia de masa mineral están expresados en forma de masa acumulada en la pauta obtenida

	Micrl. disuelta (μmoles)	log aK ⁺ /aH ⁺	log aSiO ₂	pH	Indices de Saturación (IS)				μmoles precipitados		
					Gibb.	Caol.	Mosc.	Mcrl.	Gibb.	Caol.	Mosc.
PHREEQE (1985)											
* Caolinita	9,222	−0,853	−4,558	4,188	−0,637	0,000	− 5,261	−7,990	0,00	0,00	0,00
* Mos.-caol.	109,58	4,408	−3,671	8,374	−1,524	0,000	0,000	−0,955	0,00	54,78	0,00
* Mos.-caol.	168,78	4,408	−3,483	8,362	−1,712	0,000	0,000	−0,578	0,00	0,00	56,26
* Microclina	216,74	5,028	−3,400	8,874	−2,001	−0,413	0,000	0,000	0,00	0,00	72,24
PHREEQE (1990)											
A' Caolinita	9,206	−0,854	−4,559	4,188	−0,636	0,000	− 5,262	−7,990	0,00	0,00	0,00
B' Mos.-caol.	111,00	4,408	−3,668	8,368	−1,527	0,000	0,000	−0,950	0,00	55,49	0,00
C' Mos.-caol.	172,01	4,408	−3,478	8,356	1,717	0,000	0,000	−0,569	0,00	0,00	57,33
D' Microclina	223,99	5,000	−3,391	8,831	−2,001	−0,394	0,000	0,000	0,00	0,00	74,66

Los resultados de la simulación con ambas versiones, a 25° C, considerando los datos termodinámicos de Robie *et al.* (1978), se resumen en la tabla 5. Y, como puede apreciarse, las diferencias existentes se reducen a escasas variaciones numéricas en los valores de transferencia de masa y quimismo de la solución durante la evolución del proceso. Variaciones que, numéricamente y salvando las diferencias en el número de etapas de la pauta, son del mismo rango que las definidas por EQ3/6 y CHILLER (tabla 1) también a 25° C. Las diferencias obtenidas por las dos versiones de PHREEQE en la simulación a 50° C son ligeramente mayores pero apreciables únicamente en los valores de transferencia de masa calculados y en unas pocas unidades. En cualquier caso, las variaciones inducidas por diferencias en los datos de las reacciones de especiación son considerablemente menores y comparativamente insignificantes respecto a las provocadas por las diferencias en las reacciones de equilibrio mineral.

Conclusiones

Las variaciones en los resultados de la simulación de alteración de la microclina proporcionados por los cuatro códigos examinados (PHREEQE, EQ3/6, CHILLER y HARPHRQ) se asocian, fundamentalmente, a los distintos valores de las constantes de equilibrio mineral consideradas por cada uno de ellos en su base de datos. Las diferencias existentes en las reacciones de especiación de los elementos involucrados no provocan variaciones comparativamente importantes en los resultados del proceso de alteración de microclina, al

menos para las condiciones iniciales elegidas en el cálculo de simulación. El análisis comparativo de códigos puede referirse, por tanto, a una comparación parcial de sus bases de datos termodinámicos.

Desde esta perspectiva, las bases de datos SOLTHERM y SUPCRT92 (utilizadas por los códigos CHILLER y EQ3/6) son las que proporcionan resultados más parecidos, tanto en los cálculos realizados a 25 como a 50° C, dado que los datos termodinámicos que utilizan derivan de distintas versiones de SUPCRT. Pese a las diferencias individuales en los valores de las constantes de equilibrio de las reacciones de disolución mineral involucradas (tabla 1), el diagrama de estabilidad mineral calculado para esos dos conjuntos de datos es muy parecido. Y puesto que la pauta evoluciona en un mismo espacio de fases, las diferencias más notables en esa pauta se producirán al principio, cuando menos restricciones de equilibrio afectan a la evolución del sistema.

Los resultados obtenidos en la simulación considerando los valores propuestos en las bases de datos de PHREEQE (versión de 1990), HARPHRQ (base de datos HATCHES) y Robie *et al.* (1978) son considerablemente distintos a los anteriores, variando incluso en el número de minerales que intervienen en la simulación: a 25° C la solución no llega a estar saturada respecto a la gibbsita por lo que, a diferencia de lo que ocurría al considerar los datos de SOLTHERM y SUPCRT92, esta fase queda excluida de la descripción del proceso. Las variaciones en los parámetros composicionales de la solución o en los valores de transferencia de masa calculados por todos estos conjuntos de datos son fácilmente explicables si se observan las variacio-

nes en los dominios de estabilidad que les corresponden en el espacio de fases del diagrama de estabilidad mineral (figs. 2A y B).

La selección de un determinado conjunto de datos termodinámicos (o del código que los incorpora) puede, por tanto, condicionar no sólo las magnitudes asociadas a las etapas que describen el proceso de alteración de microclina sino el propio número de etapas o de fases minerales involucradas en el mismo. La variación de sólo una de las constantes de equilibrio mineral involucradas en el proceso puede producir notables cambios en las características de la solución, en las transferencias de masa calculadas y, en definitiva, en el modelo geoquímico de alteración. Cambios que pueden ser de una magnitud similar a los provocados por modificaciones en las condiciones iniciales (temperatura, pH, etc.) de simulación.

Los códigos comparados en este trabajo son algunos de los más frecuentemente usados en el ámbito de la modelización geoquímica y sus bases de datos son periódicamente revisadas y mejoradas. Pese a ello las diferencias en los valores incluidos en cada una de ellas para las reacciones de los aluminosilicatos involucrados en el proceso de hidrólisis de microclina siguen siendo lo suficientemente importantes como para producir los efectos descritos.

AGRADECIMIENTOS

Queremos expresar nuestro agradecimiento al Dr. Angel la Iglesia por los comentarios y sugerencias realizadas en la revisión crítica del manuscrito.

Referencias

- Anderson, G. M., y Crerar, D. A. (1993). *Thermodynamics in Geochemistry. The Equilibrium Model*, Oxford University Press, 588 págs.
- Basset, R. L., y Melchior, D. C. (1990). Chemical modeling of aqueous systems. An overview. En: D. C. Melchior y R. L. Basset (eds.), *Chemical Modeling of Aqueous Systems II*, ACS Symp. Series, 416:1-12.
- Bond, K. A., Moreton, A. D., y Heath, T. G. (1992). *The HATCHES User Manual*, Chemical Studies Department, Radwaste Disposal Division, Harwell Laboratory, Oxon, OX11 0RA, 20 págs.
- Brown, P. L., Haworth, A., Sharland, S. M., y Tweed, C. J. (1991). *HARPHRQ. A geochemical program based on PHREEQE. User's Guide*, Theoretical Studies Department, Radwaste Disposal Division, Harwell Laboratory, Didcot, Oxon, OX11 0RA, 18 págs.
- Drever, J. J. (1988). *The geochemistry of natural waters*, Prentice-Hall Inc., NJ, 437 págs.
- Engi, M. (1992). Thermodynamic data for minerals: a critical assessment. En: G. D. Price y N. L. Ross (eds.), *The Stability of Minerals*, capítulo 8, Chapman & Hall, Londres, 267-328.
- Faure, G. (1992). *Principles and Applications of Inorganic Geochemistry*, MacMillan Pub. Co., 626 págs.
- INTERA Environmental Consultants Inc. (1983). *Geochemical models suitable for performance assessment of nuclear waste storage: comparison of PHREEQE and EQ3/EQ6*, ONWI-473, Battelle Memorial Institute, Office of Nuclear Waste Isolation, Columbus, Ohio.
- Johnson, J. W., Oelkers, E. H., y Helgeson, H. C. (1991). *SUPCRT92, a software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species and reactions from 1 to 5,000 bars and 0° to 1,000° C*, user's manual, 101 págs.
- Helgeson, H. C. (1968). Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solution. I. Thermodynamic relations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 32,853-877.
- Helgeson, H. C. (1979). Mass transfer among minerals and hydrothermal solutions. En: H. L. Barnes (ed.), *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, John Wiley & Sons, 568-610.
- Helgeson, H. C. (1984). *SUPCRT. Unpublished thermodynamic data base for minerals, aqueous species and gases*, Univ. of California, Berkeley, California.
- Helgeson, H. C., Garrels, R. M., y McKenzie, F. I. (1969). Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving aqueous solutions. II. Applications. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33,455-481.
- Helgeson, H. C., y Murphy, W. M. (1983). Calculation of mass transfer among minerals and aqueous solutions as a function of time and surface area in geochemical processes. I. Computational approach. *Mathematical Geology*, 15,109-130.
- Lichtner, P. C. (1988). The quasistationary state approximation to coupled mass transport and fluid rock interaction in a porous medium. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52,143-165.
- Nordstrom, D. K., y Ball, J. W. (1984). Chemical models, computer programs and metal complexation in natural waters. En: C. J. M. Kramer y J. C. Dunker (eds.), *Complexation of Trace Metals in Natural Waters*, M. Nijhoff/Dr. W. Junk Publish, The Hague, 149-164.
- Nordstrom, D. K., y Ball, J. W. (1989). Mineral saturation states in natural waters and their sensitivity to thermodynamic and analytic errors. *Sci. Geol. Bull.*, 42,269-280.
- Nordstrom, D. K., y Muñoz, J. L. (1986). *Geochemical Thermodynamics*, Blackwell Scientific Publications, 477 págs.
- Nordstrom, D. K., Plummer, L. N., Langmuir, L., Busenberg, E., May, H. M., Jones, B. F., y Parkhurst, D. L. (1990). Revised chemical equilibrium data for major water-mineral reactions and their limitations. En: D. C. Melchior y R. L. Basset (eds.), *Chemical Modeling of Aqueous Systems II*, ACS Symp. Series, 416,398-413.
- Parkhurst, D. L., Thorstenson, D. C., y Plummer, L. N. (1980). PHREEQE, a computer program for geochemical calculations. *US Geol. Surv. Water Res. Inv.*, 80-96, 193 págs., noviembre 1980.
- Parkhurst, D. L., Thorstenson, D. C., y Plummer, L. N. (1985). PHREEQE, a computer program for geochemical calculations. *US Geol. Surv. Water Res. Inv.*, 80-96, 193 págs., enero 1985.
- Parkhurst, D. L., Thorstenson, D. C., y Plummer, L. N. (1990). PHREEQE, a computer program for geochemi-

- cal calculations. *US Geol. Surv. Water Res. Inv.*, 80-96, 193 págs., agosto 1990.
- Reed, M. H. (1982). Calculation of multicomponent chemical equilibria and reaction processes in systems involving minerals, gases and aqueous phase. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 513-528.
- Reed, M. H., y Spycher, N. F. (1984). Calculation of pH and mineral equilibria in hydrothermal waters with application to geothermometry and studies of boiling and dilution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 1479-1492.
- Reed, M. H., y Spycher, N. F. (1987). *SOLTHERM data base. A compilation of thermodynamic data from 25° C to 300° C for aqueous species, minerals and gases*. Dept. Geol. Sci., Univ. Oregon, Eugene, Oregon, 30 págs.
- Reed, M. H., y Spycher, N. F. (1989). *SOLTHERM: Data base of equilibrium constants for aqueous-mineral-gas equilibria*. Dept. Geol. Sci., Univ. Oregon, Eugene, Oregon, 45 págs.
- Richardson, S. M., y McSween, Jr., H. Y. (1989). *Geochemistry. Pathways and Processes*, Prentice Hall Inc., 488 págs.
- Robie, R. A., Hemingway, B. S., y Fisher, J. R. (1978). Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15° K and 1 bar (10⁵ pascals) pressure and at higher temperatures. *Geol. Surv. Bull.*, 1452, 456 págs.
- Silling, S. A. (1983). *Final technical position on documentation of computer codes for high-level waste management*, US Nuclear Regulatory, Washington, D. C., NUREG-0856, 12 págs.
- Spycher, N. F., y Reed, N. H. (1989). *CHILLER: A program for computing water-rock reactions, boiling, mixing and other reaction processes in aqueous-mineral-gas systems*. Dept. of Geological Sciences, University of Oregon, Eugene, Oregon, 63 págs.
- Spycher, N. F., y Reed, N. H. (1992). Microcomputer-based modeling of speciation and water-mineral-gas reactions using programs SOLVEQ and CHILLER. En: Y. K. Kharaka y A. M. Maest (eds.), *Water-Rock Interaction*, Balkema, Rotterdam, 1087-1090.
- Steefel, C. I., y Capellen, P. van (1990). A new kinetic approach to modeling water-rock interaction: the role of nucleation, precursors and Ostwald ripening. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 2657-2677.
- Steinmann, P., Lichtner, P. C., y Shotyk, W. (1994). Reaction path approach to mineral weathering reactions. *Clays and Clay Minerals*, 42, 197-206.
- Tena, J. M., Auqué, L. F., Gimeno, M. J., Fernández, J., y Mandado, J. (1990). *Estudio comparativo de software para solución de equilibrios fisicoquímicos*, CIE-MAT, Madrid (no publicado), 4 vols.
- Tsang, C. F. (1991). The modeling process and model validation. *Ground Water*, 29, 825-831.
- Wolery, T. J. (1979). *Calculations of Chemical Equilibrium between aqueous solution and minerals: the EQ3/6 software Package*, NTIS UCRL-52658.
- Wolery, T. J., y Daveler, S. A. (1992). *EQ6, a computer program for reaction path modeling of aqueous geochemical systems: theoretical manual, user's guide and related documentation (version 7.0)*, Lawrence Livermore National Laboratory, UCRL-MA-110662 PT IV.

Recibido el 27 de abril de 1995
 Aceptado el 1 de agosto de 1995